

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年1月4日 (04.01.2001)

PCT

(19) 国際公開番号  
WO 01/01200 A1

- (51) 国際特許分類: G03G 9/08 (OGAWA, Tokudai) [JP/JP]; 〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04247
- (22) 国際出願日: 2000年6月28日 (28.06.2000) (74) 代理人: 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki); 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (30) 優先権データ:  
特願平11/181999 1999年6月28日 (28.06.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (NIPPON ZEON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小川徳大  
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TONER FOR DEVELOPING STATIC CHARGE IMAGE AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57) Abstract: A toner for developing a static charge image comprising a binder resin, a colorant, and a softening agent, characterized in that the softening agent is an organic compound having a molecular weight of 1,000 or more, a solubility in styrene such that 5 g or more thereof can be dissolved in 100 g of styrene at 25°C, and an acid value of 10 mg KOH/g or less; and a method for preparing the toner. The toner is excellent in fixing characteristics, storability and fluidity, and also can form an image of high quality.

(57) 要約:

少なくとも結着樹脂、着色剤、及び軟化剤を含有する着色粒子を含む静電荷像現像用トナーにおいて、該軟化剤が、分子量が1000以上、25℃で測定したスチレン100gに対する溶解量が5g以上、かつ、酸価が10mg KOH/g以下の有機化合物である、定着性、保存性、及び流動性に優れ、しかも高画質の画像を形成することができる静電荷像現像用トナー、及びその製造方法。

WO 01/01200 A1

## 明細書

## 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、電子写真法、静電記録法等により感光体上に形成された静電潜像を現像するための静電荷像現像用トナーとその製造方法に関し、さらに詳しくは、定着性、保存性、及び流動性に優れ、しかも高画質の画像を形成することができる静電荷像現像用トナーとその製造方法に関する。

10

背景技術

電子写真装置や静電印刷装置等の画像形成装置においては、均一かつ一様に帯電させた感光体上に画像露光を行って静電潜像（静電荷像）を形成し、次いで、露光領域または非露光領域に現像剤を付着させて現像を行う。感光体上に形成された現像剤像は、一般に、紙やOHPシート等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気などの種々の方式により、転写材上に定着される。

15

現像剤としては、結着樹脂中に着色剤やその他の添加剤（例えば、帯電制御剤、離型剤など）を分散させた着色粒子からなる静電荷像現像用トナーが用いられている。

20

従来、静電荷像現像用トナーとしては、熱可塑性樹脂に着色剤やその他の添加剤を溶融混合した樹脂組成物を粉碎し、分級して得られた粉砕法トナーが主流であった。近年では、粒径の制御が容易で、粉砕や分級などの煩雑な工程の省略が可能であり、画質も良好な重合法トナーが広く用いられるようになっている。

25

一般に、重合法トナーは、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤、離型

剤等を含有する単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する攪拌装置を用いて分散し、該単量体組成物の微細な液滴を形成させた後、重合開始剤を用いて懸濁重合することにより製造されている。重合性単量体の重合により生成する重合体が結着  
5 樹脂となり、その中に着色剤やその他の添加剤が分散している。

静電荷像現像用トナーには、精細かつ高濃度の優れた画質の画像を形成することができ、温度や湿度などの環境の変化によっても画質が劣化せず、しかも連続印字や連続複写が可能であることなどが要求されている。これらの特性に加えて、最近、静電荷像現像用トナーには、省エネ  
10 ルギーに寄与できること、印字や複写の高速化やカラー化に対応できることなどが求められている。そのために、静電荷像現像用トナーには、高画質を維持しつつ、保存性（耐ブロッキング性）を損なうことなく、定着温度の低下などの定着性を改善することが求められている。

具体的には、最近、静電荷像現像用トナーが使用される電子写真方式  
15 の複写機やプリンターなどの画像形成装置において、消費電力の低減化が図られている。電子写真方式の中でも、特にエネルギーを消費する工程は、感光体上の現像剤像（トナー像）を紙などの転写材上に転写した後、定着するための定着工程である。一般に、定着工程では、トナー像を転写材上に定着させるために、150℃以上の高温に加熱した定着ロ  
20 ールや定着ベルトが使用され、そのエネルギー源として電気が使われている。この定着温度を下げることで、省エネルギーの観点から求められている。

また、最近、印字速度や複写速度の高速化が求められている。特に、画像形成装置の複合化やパーソナルコンピュータのネットワーク化が進  
25 む中で、高速印字や高速複写に対する要求は益々強くなっている。そのため、高速プリンターや高速複写機においては、定着時間の短縮化が必要になっている。

静電荷像現像用トナーの設計において、こうした画像形成装置からの要求に応える手法として、結着樹脂のガラス転移温度を低下させる方法がある。しかし、結着樹脂のガラス転移温度を低下させると、トナーの保存中あるいは現像装置のトナーボックス中で、トナー粒子が互いにブ  
5 ロッキングを起こして、凝集体となり、いわゆる保存性の悪いトナーになってしまう。

さらに、最近では、電子写真方式によるカラー印字やカラー複写技術が開発されている。カラー印字やカラー複写を行うには、感光体上の静電潜像を、通常、3ないし4色のカラートナーを用いて現像し、転写材  
10 上に一度にもしくは順次転写し、しかる後、定着している。このため、白黒画像に比べて定着するトナーの層厚が厚くなる。また、混色により所定の色調に発色させるには、定着時に、重なった複数のカラートナーを均一に熔融させることが必要である。

そのために、カラートナーでは、定着温度付近での熔融粘度を従来の  
15 ものと比べて低く設計して熔融しやすくする必要がある。トナーの熔融粘度を低くする手法としては、従来のトナーに比べて、結着樹脂の分子量を低くしたり、ガラス転移温度を下げるなどの方法がある。しかし、いずれの方法でも、ブロッキングを起しやすく、保存性の悪いトナーになってしまう。

20 このように、省エネルギー化、印字や複写の高速化、カラー化などに対応するトナーの改質手法を採用すると、トナーの保存性が低下する。すなわち、これらの改質手法と保存性とは、逆の相関関係にある。

従来、低温定着性が良好な静電荷像現像用トナーを得るために、パラフィンワックスなどの離型性を有する低軟化点物質をトナー中に存在さ  
25 せて、トナーの軟化点を下げる方法が提案されている（特開昭63-173067号公報、特開平6-161144号公報など）。しかし、このようなトナーでは、高画質を達成し、かつ、低温定着性と保存性とを

高度にバランスさせることが難しい。

具体的に、特開昭63-173067号公報には、重合性単量体と着色剤とを含む単量体混合物中にポリオレフィンワックスを添加し、重合温度より高い温度に加熱して、ポリオレフィンワックスを重合性単量体  
5 に溶解させた後、重合温度に等しい温度にまで冷却してポリオレフィンワックスを析出させる工程を含む重合トナーの製造方法が提案されている。しかし、この製造方法では、重合性単量体にポリオレフィンワックスを高温で溶解させた後、重合開始剤を重合温度で投入することになるため、重合反応の制御が困難で、均一なトナーを得ることが容易ではない。  
10 い。

特開平6-161144号公報には、結着樹脂中に該樹脂と相溶性のないパラフィンワックスを少量含有させたトナーが提案されている。しかし、このトナーは、結着樹脂、着色剤、ワックス、及びその他の添加剤を混合し、混練、粉碎、分級工程を経て製造される粉碎法トナーに限  
15 定され、しかも十分な低温定着性が期待できないものである。

特開平5-197193号公報には、重合法トナーにおいて、トナー粒子が高軟化点樹脂(A)と低軟化点物質(B)とを含有し、かつ、高軟化点樹脂を主体とするA相が表面近傍に存在し、低軟化点物質を主体とするB相が表面近傍には存在しない相分離構造のトナーが提案されて  
20 いる。

しかし、この相分離構造のトナーは、耐ブロッキング性は良好であるものの、定着温度が未だ高く、低温定着性が十分ではない。また、重合性単量体に不溶のワックスなどの低軟化点物質をトナー中に多量に含有させることは難しい。しかも、該公報の実施例に示されている添加量で  
25 トナー中に低軟化点物質を存在させると、光沢過剰となり、良好な画質を得ることが困難である。

### 発明の開示

本発明の目的は、定着温度が低く、省エネルギー化、印字及び複写の高速化やカラー化などに対応することができ、しかも、保存性と流動性に優れ、高解像度で良好な画質を形成することが可能な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、少なくとも結着樹脂と着色剤と軟化剤とを含有し、さらに必要に応じて各種添加剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該軟化剤として、分子量が1000以上、25℃で測定したスチレン100gに対する溶解量が5g以上、かつ、酸価が10mg KOH/g以下の有機化合物を含有させることにより、前記目的を達成できることを見いだした。

この特定の有機化合物は、重合性単量体に対する常温での溶解性が良好であるため、重合法トナーへの適用が容易である。この有機化合物としては、低軟化点物質が好ましく、5官能以上の多官能エステル化合物が特に好ましい。このような有機化合物は、トナーに対して、軟化剤、離型剤、オフセット防止剤などの改質剤として作用する。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び軟化剤を含有する着色粒子を含む静電荷像現像用トナーにおいて、該軟化剤が、

- (A) 分子量が1000以上、
  - (B) 25℃で測定したスチレン100gに対する溶解量が5g以上、かつ、
  - (C) 酸価が10mg KOH/g以下の
- 有機化合物であることを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。

また、本発明によれば、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少

なくとも重合性単量体、着色剤、及び軟化剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合する工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法において、該軟化剤として、

(A) 分子量が1000以上、

5 (B) 25℃で測定したスチレン100gに対する溶解量が5g以上、かつ、

(C) 酸価が10mg KOH/g以下

の有機化合物を使用することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法が提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 1. 軟化剤

本発明では、軟化剤として、分子量が1000以上、25℃で測定したスチレン100gに対する溶解量が5g以上、かつ、酸価が10mg

15 KOH/g以下の有機化合物を使用する。

軟化剤として使用する有機化合物の分子量は、好ましくは1000～1800、より好ましくは1100～1800、さらに好ましくは1200～1700である。軟化剤の分子量が低すぎると、定着温度を十分に低くすることが困難になり、耐オフセット性も不十分となる。軟化剤  
20 の分子量が低すぎると、トナーの保存中もしくはトナーボックス中の高温環境下で、トナーから軟化剤がブリードしやすくなり、耐久性試験で感光体表面などへのトナーフィルミング現象が起こりやすい。軟化剤の分子量が上記範囲内にあることによって、トナーの保存性、流動性、低温定着性などのバランスが良好となる。

25 軟化剤として使用する有機化合物のスチレンに対する溶解性は、25℃で測定したスチレン100gに対する溶解量(g/100g ST; 25℃)で表わした場合、5g以上であることが必要である。この溶解



量は、好ましくは5～25 g、より好ましくは8～25 g、さらに好ましくは10～20 gである。軟化剤のスチレンに対する溶解量が少なすぎると、一般にスチレンを主成分とする重合性単量体に対する軟化剤の溶解性が低下する。そのため、トナー中の軟化剤の含有量が不足し、定着温度を十分に低下させることが困難になる。また、この溶解量が少なすぎると、重合性単量体中に十分な量の軟化剤を溶解させるのに高温に加熱する必要があるが生じる。スチレンに対する溶解性が悪い軟化剤を高温で重合性単量体中に溶解させても、生成した重合法トナー中に該軟化剤が不均一に分散しやすい。

- 10 軟化剤として使用する有機化合物の酸価は、10 mg KOH/g以下であることが必要である。軟化剤の酸価は、好ましくは0.01～10 mg KOH/g、より好ましくは0.01～8 mg KOH/g、さらに好ましくは0.05～5 mg KOH/gである。軟化剤の酸価が高すぎると、水系分散媒体中で重合性単量体組成物の液滴を造粒する際に悪影響を及ぼし、粒径分布が均一で安定した液滴粒子を造粒することが困難になる。また、酸価の高い軟化剤を含有するトナーは、高温高湿下での帯電性が不安定となり、十分な画像濃度を得ることが難しくなる。酸価が上記範囲内にあることによって、粒径分布がシャープで、かつ、帯電性が良好なトナーを得ることができる。

- 20 本発明で使用する前記の如き特性を持つ有機化合物は、軟化剤として機能していると考えられることができるが、それに加えて、離型剤やオフセット防止剤としての機能をも有するものであることが望ましい。

このような軟化剤としては、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～80℃の領域に最大吸熱ピーク温度を示す低軟化点物質であることが好ましい。このような低軟化点物質は、トナーの低温定着性に大きく寄与することができる。軟化剤の最大吸熱ピーク温度は、好ましくは55～70℃である。



前記の如き軟化剤として、特に好ましいのは、5官能以上の多官能エステル化合物である。このような多官能エステル化合物として、5官能以上の多価アルコールとカルボン酸との縮合物を挙げることができる。多価アルコールとしては、ジペンタエリスリトールが特に好ましい。カルボン酸としては、炭素数10～30個の長鎖カルボン酸が好ましい。長鎖カルボン酸の炭素数は、より好ましくは13～25個である。このような長鎖カルボン酸としては、ミリスチン酸、パルミチン酸、及びラウリン酸を挙げることができる。

本発明に用いる多官能エステル化合物において、5官能以上の多価アルコールと縮合させるカルボン酸は1種類であってもよいが、2種類以上を組み合わせることもできる。2種類以上のカルボン酸を組み合わせる場合、2種類以上のカルボン酸中の炭素数の最大値と最小値との差が9以下、好ましくは5以下となるように選択するのが望ましい。また、多官能エステル化合物は、部分エステル化物ではなく、完全エステル化物であることが好ましい。

本発明において、軟化剤として使用する多官能エステル化合物の具体例としては、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテート、及びジペンタエリスリトールヘキサラウレートが好ましい。これらの多官能エステル化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる使用することができる。

軟化剤の使用割合は、トナーの結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～40重量部、好ましくは1～30重量部、より好ましくは5～20重量部である。多官能エステル化合物などの軟化剤の使用割合が小さすぎると、低温定着性に優れたトナーを得ることが困難となる。軟化剤の使用割合が大きすぎると、耐オフセット性が低下したり、感光体表面へのトナーフィルミングが生じやすくなる。多くの場合、軟化剤の使用割合が8～15重量部程度で

特に良好な結果を得ることができる。

### 静電荷像現像用トナー

本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び特定の軟化剤を含有する着色粒子であればよく、その製造方法によつて特に制限されない。結着樹脂成分としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体のようなビニル化合物の（共）重合体、ポリエステル樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂などが例示される。

静電荷像現像用トナーは、例えば、粉砕法や重合法により得ることができる。重合法としては、乳化重合法、凝集法、分散重合法、懸濁重合法などが挙げられる。重合法によれば、ミクロンオーダーのトナー粒子を比較的小さい粒径分布で直接得ることができる。また、本発明のトナーは、着色粒子の表面に樹脂被覆層を形成したコア・シェル型の構造を有するトナー（カプセルトナー）であってもよい。

本発明のトナーは、懸濁重合によって得られる重合法トナーであることが現像剤特性の観点から特に好ましい。また、コア・シェル型トナーは、懸濁重合によりコアとなる着色粒子を生成させ、該着色粒子の存在下に、シェルとなる重合性単量体を重合させて、該着色粒子を被覆する重合体層が形成されたコア・シェル型重合体粒子を生成させる方法により得られたものであることが好ましい。

本発明の静電荷像現像用トナー（コア・シェル型トナーを含む）は、体積平均粒径（ $d_v$ ）が通常  $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $3 \sim 8 \mu\text{m}$  であり、体積平均粒径（ $d_v$ ）と個数平均粒径（ $d_p$ ）との比で表される粒径分布（ $d_v/d_p$ ）が通常 1.6 以下、好ましくは 1.5 以下、より好ましくは 1.3 以下である。

コア・シェル型構造を有するトナーにおいて、シェルの平均厚みは、通常  $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.003 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$  である。シェルの厚みが大きすぎ

ると定着性が低下傾向を示し、小さすぎると保存性の改善効果が小さくなる。

#### 静電荷像現像用トナーの製造方法

懸濁重合による重合法トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体  
5 中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び軟化剤を含有する重合性  
単量体組成物を懸濁重合することにより得ることができる。重合性単量  
体が重合して生成する重合体が結着樹脂となる。コア・シェル型構造を  
もつ重合法トナーは、スプレドライ法、界面反応法、in situ 重合法、  
相分離法などの方法により製造することができる。特に in situ 重合  
10 法や相分離法は、製造効率がよく好ましい。

具体的には、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重  
合性単量体、着色剤、及び軟化剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁  
重合することにより得られた着色粒子をコアとし、該コアの存在下にシ  
ェル用重合性単量体を懸濁重合することにより得ることができる。シェ  
15 ル用単量体が重合して形成される重合体層が樹脂被覆層となる。重合性  
単量体組成物には、必要に応じて、架橋性単量体、マクロモノマー、分  
子量調整剤、帯電制御剤、汎用の離型剤、滑剤、分散助剤などの各種添  
加剤を含ませることができる。

##### (1) 重合性単量体

20 本発明で使用する重合性単量体としては、モノビニル系単量体が好ま  
しい。具体的には、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等  
のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、  
アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル  
酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル  
25 酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸  
ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミ  
ノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、

メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、  
5 ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；などが挙げられる。

モノビニル系単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上の単量体  
10 を組み合わせて用いることができる。モノビニル系単量体として、スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸の誘導体とを併用するのが好適である。

## （2）架橋性単量体及び架橋性重合体

重合性単量体と共に架橋性単量体及び／または架橋性重合体を用いる  
15 と、ホットオフセット改善に有効である。

架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブ  
20 タンジオールジアクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸ジエステル；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のその他のジビニル化合物；トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。

25 架橋性重合体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する重合体である。具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸

等の不飽和カルボン酸とのエステルである。

これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。架橋性単量体及び／または架橋性重合体は、重合性単量体100重量部に対して、通常10重量部以下、好ましくは0.01～5重量部、より好ましくは0.05～2重量部、特に好ましくは0.1～1重量部の割合で使用される。

### (3) マクロモノマー

重合性単量体と共にマクロモノマーを用いると、保存性、オフセット防止性、低温定着性などのバランスを良くすることができる。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な官能基（例えば、炭素-炭素二重結合のような不飽和基）を有する比較的長い線状分子である。マクロモノマーとしては、数平均分子量が通常1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーが好ましい。数平均分子量が小さいマクロモノマーを用いると、トナー粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下する。逆に、数平均分子量が大きいマクロモノマーを用いると、マクロモノマーの溶融性が悪く、トナーの定着性が低下する。

マクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどが挙げられる（特開平3-203746号公報に開示されているマクロモノマーを含む）。

マクロモノマーの中でも、結着樹脂のガラス転移温度より高いガラス転移温度を有する重合体が好ましく、特にスチレンとメタクリル酸エステル及び／またはアクリル酸エステルとの共重合体マクロモノマーやポリメタクリル酸エステルマクロモノマーが好適である。

マクロモノマーを使用する場合、その配合割合は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.03～

5 重量部、より好ましくは0.05～1重量部である。マクロモノマーの使用割合が大きすぎると、定着性が低下する傾向を示す。

#### (4) 着色剤

着色剤としては、カーボンブラックやチタンホワイトなどのトナーの  
5 分野で用いられている各種顔料及び染料を使用することができる。黒色着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシンベースの染顔料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；等を挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40 nmであるものを用いると良好な画  
10 質が得られ、また、トナーの環境への安全性も高まるので好ましい。

カラートナー用着色剤としては、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤などを使用することができる。

イエロー着色剤としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、  
15 97、120、138、155、180、181；ネフトールイエローS、ハンザイエローG、C. I. バットイエロー等が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等が挙げられ、より具体的には、例えば、C. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、11  
20 2、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251；C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物等が挙げられ、より具体的には、例えば、C. I.  
25 ピグメントブルー2、3、6、15、15：1、15：2、15：3、15：4、16、17、60；フタロシアニンブルー、C. I. バットブルー、C. I. アシッドブルーなどが挙げられる。

着色剤は、結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体 100 重量部に対して、通常 0.1～50 重量部、好ましくは 1～20 重量部の割合で用いられる。

#### (5) 分子量調整剤

- 5 分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体 100 重量部  
10 に対して、通常 0.01～10 重量部、好ましくは 0.1～5 重量部の割合で用いられる。

#### (6) 滑剤・分散助剤

- 着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、脂肪酸と Na、K、Ca、Mg、Zn 等の金属  
15 とからなる脂肪酸金属塩などの滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常 1/1000～1/1 程度の割合で使用される。

#### (7) 帯電制御剤

- 20 トナーの帯電性を向上させるために、各種の正帯電性または負帯電性の帯電制御剤を単量体組成物中に含有させることが好ましい。帯電制御剤としては、例えば、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシン、帯電制御樹脂などが挙げられる。
- 25 より具体的には、ボントロン N-01（オリエント化学社製）、ニグロシンベース EX（オリエント化学社製）、スピロンブラック TRH（保土ケ谷化学社製）、T-77（保土ケ谷化学社製）、ボントロン S



ー 3 4 (オリエント化学社製)、ボントロン E-8 1 (オリエント化学社製)、ボントロン E-8 4 (オリエント化学社製)、ボントロン E-8 9 (オリエント化学社製)、ボントロン F-2 1 (オリエント化学社製)、COPY CHARGE NX VP 4 3 4 (クラリアント社製)、  
5 COPY CHARGE NEG VP 2 0 3 6 (クラリアント社製)、TNS-4-1 (保土ヶ谷化学社製)、TNS-4-2 (保土ヶ谷化学社製)、LR-1 4 7 (日本カーリット社製)、コピーブルー PR (ヘキスト社製)などの帯電制御剤；4級アンモニウム(塩)基含有共重合体、スルホン酸(塩)基含有共重合体等の帯電制御樹脂；等を挙げるこ  
10 とができる。

帯電制御剤は、結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体 1 0 0 重量部に対して、通常 0. 0 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0. 0 3 ~ 5 重量部の割合で用いられる。

#### (8) 離型剤

15 本発明で軟化剤として使用する多官能エステル化合物は、離型剤としても作用するため、離型剤の使用は必要ないけれども、所望により、オフセット防止または熱ロール定着時の離形性の向上などの目的で各種離型剤を含有させてもよい。

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレン、及びこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレン、及びこれらと低分子  
20 重量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバ、サゾールなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、  
25

- ペトロラクタムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシャートロブシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラステアラート、ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトール
- 5 テトラパルミテートの如き多官能エステル化合物；これらの混合物等が例示される。

これらの離型剤は、結着樹脂または結着樹脂を形成する重合性単量体 100 重量部に対して、通常 0.1～20 重量部、好ましくは 0.5～1.5 重量部、より好ましくは 1～5 重量部の割合で用いられる。

#### 10 (9) 重合開始剤

- 重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好適に用いられる。具体的には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1-
- 15 ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；イソブチリルパーオキシサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシサイド、3, 5, 5'-トリメチルヘ
- 20 キサノイルパーオキシサイド等のジアシルパーオキシサイド系；ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジ-カーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジ-カーボネート、ジ-イソプロピルパーオキシジ-カーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジ-カーボネート、ジ(2-エチルエチルパーオキシ)ジ-カーボネート、ジ-メトキシブ
- 25 チルパーオキシジ-カーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジ-カーボネート等のパーオキシジ-カーボネート類；
- ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス-ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、

クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1', 3, 3'-テトラメチ  
ルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチ  
ルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデ  
カノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパ  
5 ーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、メチルエチル  
パーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、  
ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキ  
シド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソブ  
ロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタ  
10 レート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等の他の過酸化物類など  
が例示される。これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス  
開始剤を使用することもできる。

これらのうち、重合性単量体に可溶性油溶性ラジカル開始剤が好まし  
く、必要に応じて、水溶性の開始剤をこれと併用することもできる。油  
15 溶性ラジカル開始剤としては、10時間半減期の温度が40～80℃、  
好ましくは45～80℃で、かつ、分子量が300以下の有機過酸化物  
から選択される油溶性ラジカル開始剤が好ましく、特にt-ブチルパー  
オキシ-2-エチルヘキサノエート及びt-ブチルパーオキシネオデカ  
ノエートが、臭気などの揮発成分による環境破壊が少ないことから好適  
20 である。

重合開始剤の使用割合は、重合性単量体100重量部に対して、通常  
0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、より好ましくは  
0.5～10重量部である。この使用割合が小さすぎると重合速度が遅  
く、大きすぎると分子量が低くなるので好ましくない。重合開始剤は、  
25 単量体組成物中に予め添加することができるが、早期重合を避けるなど  
の目的で、水系分散媒体中での単量体組成物の造粒工程終了後に懸濁液  
中に添加することもできる。

また、重合開始剤の使用割合は、水系分散媒体基準で、通常0.001～3重量％程度である。0.001重量％未満では重合速度が遅く、3重量％超過では分子量が低くなるので好ましくない。

(10) 分散安定剤

- 5 本発明に用いられる分散安定剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤；などを挙げることができる。
- 10

- これらの中でも、硫酸塩、炭酸塩、金属酸化物、金属水酸化物などの金属化合物が好ましく、難水溶性の金属化合物のコロイドがより好ましい。特に、難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、トナー粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。
- 15

- 難水溶性金属化合物のコロイドは、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドが好ましい。難水溶性金属化合物コロイドは、個数粒径分布D<sub>50</sub>（個数粒径分布の50％累積値）が0.5μm以下で、D<sub>90</sub>（個数粒径分布の90％累積値）が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなりすぎると、重合の安定性が崩れたり、トナーの保存性が低下したりする。
- 20
- 25

この分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.3～10重量部の割合で使用する。この

使用割合が少なすぎると、充分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成しやすくなる。逆に、この使用割合が多すぎると、微粒子の増加によりトナー粒子の粒径分布が広がったり、水溶液粘度が大きくなって重合安定性が低くなる。

5 (11) 着色粒子の製造方法

重合法トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び特定の軟化剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合することにより、着色剤などを含有する重合体からなる着色粒子として得ることができる。

- 10 より具体的には、重合性単量体、着色剤、軟化剤、及びその他の添加剤（帯電制御剤、離型剤など）を混合し、ビーズミルなどを用いて均一に分散させて、油性の混合液である重合性単量体組成物を調製する。次いで、重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、攪拌機で攪拌する。重合性単量体組成物の液滴の粒径が一定に  
15 なってから、重合開始剤を投入して、重合性単量体組成物の液滴中に移行させる。

- 次に、高剪断力を有する混合装置を用いて、重合性単量体組成物の液滴を更に微細な液滴にまで造粒する。この造粒工程では、水系分散媒体中で、通常  $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $3 \sim$   
20  $8 \mu\text{m}$  の液滴を造粒する。液滴の粒径が大きすぎると、トナー粒子が大きくなり、画像の解像度が低下するようになる。液滴の体積平均粒径／個数平均粒径は、通常  $1 \sim 3$ 、好ましくは  $1 \sim 2$  である。該液滴の粒径分布が広いと、定着温度のばらつきが生じ、かぶり、フィルミングなどの不具合が生じるようになる。液滴は、好適には、その体積平均粒径  $\pm$   
25  $1 \mu\text{m}$  の範囲に  $30$  体積％以上、好ましくは  $60$  体積％以上存在する粒径分布のものである。

このようにして、生成する重合法トナーの粒径にほぼ匹敵する程度の

粒径を持つ微細な液滴にまで造粒した後、通常 5 ～ 120℃、好ましくは 35 ～ 95℃ の温度で重合させる。本発明においては、別の容器や混合装置内で前記重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散媒体を調製した後、重合反応器に仕込み、重合することが好ましい。重合反応器  
5    の中で造粒して、そのまま懸濁重合すると、反応器内にスケールが生起し、粗大粒子が多量に生成しやすくなるためである。

このようにして、着色粒子を生成させる。生成した着色粒子は、回収後、重合法トナーとして使用される。

#### (12) コア・シェル型重合体粒子の製造方法

10    コア・シェル型構造を有するカプセルトナーは、一般に、スプレッドライ法、界面反応法、in situ 重合法、相分離法などの方法により製造することができる。

本発明で好ましく採用される in situ 重合法では、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び特定の軟化剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合することにより得られた着色粒子をコアとし、該コアの存在下にシェル用重合性単量体を懸濁重合することにより、コア・シェル型重合体粒子を生成させる。  
15

シェル用重合性単量体を重合反応系に添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加すると、コア・シェル型構造を有する重合体粒子が生成しやすくなる。  
20

本発明に用いるコア用単量体としては、前述した重合性単量体と同じものを例示することができる。なかでも、ガラス転移温度が、通常 60℃ 以下、好ましくは 40 ～ 60℃ の重合体を形成し得るものがコア用単量体として好適である。コアを形成する重合体成分のガラス転移温度  
25    が高すぎると定着温度が高くなり、低すぎると保存性が低下する。コア用単量体は、ガラス転移温度を調整するために、2 種以上の単量体を組み合わせ使用することが多い。

ここで重合体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、使用する単量体の種類と使用割合に応じて以下の式で算出される計算値 (計算  $T_g$  という) である。

$$100/T_g = W_1/T_1 + W_2/T_2 + W_3/T_3 + \cdots + W_n/T_n$$

5     ただし、

$T_g$  : 共重合体のガラス転移温度 (絶対温度)

$W_1, W_2, W_3, \cdots, W_n$  : 共重合体を構成する単量体の重量%

$T_1, T_2, T_3, \cdots, T_n$  : 共重合体を構成する各単量体からなるホモポリマーのガラス転移温度 (絶対温度)

10     なお、 $W$  および  $T$  に付した番号は、同じ単量体に関する数値であることを示す。

本発明のトナーがカプセルトナーである場合、コア粒子の体積平均粒径 ( $d_v$ ) は、通常  $2 \sim 10 \mu m$ 、好ましくは  $2 \sim 9 \mu m$ 、より好ましくは  $3 \sim 8 \mu m$  である。体積平均粒径 ( $d_v$ ) / 個数平均粒径 ( $d_p$ ) は、通常 1.7 以下、好ましくは 1.5 以下、より好ましくは 1.3 以下である。こうした粒径や粒径分布を持つコア粒子は、前述の懸濁重合によって得ることができる。

得られたコア粒子に、シェル用単量体を添加し、再び重合することでカプセルトナーのシェル層が形成される。

20     シェル形成の具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系に、シェル用単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。

25     シェル用重合性単量体は、反応系中に一括して添加するか、またはブランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加することができる。

シェル用単量体は、コア粒子を構成する重合体のガラス転移温度より



も高いガラス転移温度を有する重合体を形成することができるものである。シェルを形成する重合性単量体としては、スチレン、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成することができる重合性単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。ここでガラス転移温度は、上述の方法と同様にして算出された値である。

シェル用重合性単量体からなる重合体のガラス転移温度が少なくともコア粒子用重合性単量体からなる重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定することにより、生成するトナーの定着温度を下げ、かつ、保存安定性を高めることができる。シェル用重合性単量体により得られる重合体のガラス転移温度は、重合法トナーの保存安定性を向上させるために、通常50℃超過120℃以下、好ましくは60℃超過110℃以下、より好ましくは80℃超過105℃以下である。

コア用重合性単量体からなる重合体とシェル用重合性単量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上である。

シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがカプセルトナーを得やすくするために好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体層を形成しやすくなるからであると考えられる。

水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4，4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2，2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2，2'-アゾビス-2-メチル-N-1，1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性

開始剤とレドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、水系分散媒体基準で、通常、0.001～3重量%である。

コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体の使用割合は、通常8  
5 0：20～99.9：0.1（重量比）である。シェル用重合性単量体の割合が過小であると保存性改善効果が小さくなり、過大であると定着温度の低減の改善効果が小さくなる。シェルの厚みは、通常0.001～1.0 $\mu$ m、好ましくは0.003～0.5 $\mu$ m、より好ましくは0.005～0.2 $\mu$ mである。

#### 10 (13) 非磁性一成分現像剤

本発明のトナーを非磁性一成分現像剤として使用する場合には、必要に応じて外添剤を混合することができる。外添剤としては、流動化剤や研磨剤などとして作用する無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。

無機粒子としては、例えば、二酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、  
15 チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレンーアクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル共重合体でシェルがス  
20 チレン重合体で形成されたコア・シェル型粒子などが挙げられる。

これらの中でも、無機酸化物粒子が好ましく、二酸化ケイ素が特に好ましい。無機微粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤は、2種以上を組み合わせ用いてもよく、外添剤を組み合わせ用いる場合には、平均粒子径  
25 の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子とを組み合わせる方法が好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、通常0.1～6重量部である。外添剤をトナー粒

子に付着させるには、通常、トナーと外添剤とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌する。

### 実施例

5 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。物性及び特性は、以下の方法により評価した。

#### (1) スチレン溶解量(g/100gST:25℃)

多官能エステル化合物などの軟化剤のスチレンに対する溶解量は、2  
10 5℃に保持したスチレン100g中に溶解する軟化剤の量(g/100gST)を測定した。

#### (2) 酸価(mgKOH/g)

JIS K-1557-1970に準じて測定した。試料約50gを  
300mlビーカーに正しく秤量し、これにアセトン(80v/v%)  
15 128mlを加え、溶解後、この溶液をPH計を用いて、0.1NのNaOH水溶液で電位差滴定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点にする。

酸価は、以下の式から求める。

$$A = \{5.61 \times (B - C) \times f\} / S$$

20 ここで、

A : 酸価 (KOHmg/g)

B : 試料の滴定に要した0.1N水酸化ナトリウム水溶液の量(ml)

C : 空試験の滴定に要した0.1N水酸化ナトリウム水溶液の量  
(ml)

25 f : 0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液のファクター

S : 試料の量(g)

#### (3) 最大吸熱ピーク温度(℃)

ASTM D-3418-82に準拠して、多官能エステル化合物などの軟化剤の最大吸熱ピーク温度を測定した。より具体的には、示差走査熱量計を用いて試料を昇温速度10℃/分で昇温し、その過程で得られたDSC曲線の最大吸熱ピークを示す温度を測定した。吸熱ピークが  
5 ブロードである場合、ピークトップを吸熱ピーク温度と判断した。示差走査熱量計として、セイコー電子工業社製「SSC5200」を使用した。トナーについても、同様に、軟化剤に起因する最大吸熱ピーク温度を測定した。

#### (4) 重合性単量体組成物の液滴粒径 ( $\mu\text{m}$ )

10 液滴の個数平均粒径 ( $d_v$ ) 及び粒径分布、すなわち体積平均粒径と平均粒径 ( $d_p$ ) との比 ( $d_v/d_p$ ) は、粒径分布測定装置 (SALD 2000A型、島津製作所株式会社製) により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率=1.55-0.20i、超音波照射時間=5分間、の条件で行った。

#### 15 (5) トナー粒径 ( $\mu\text{m}$ )

重合体粒子の体積平均粒径 ( $d_v$ ) 及び粒径分布、すなわち体積平均粒径と平均粒径 ( $d_p$ ) との比 ( $d_v/d_p$ ) は、マルチサイザー (コールター社製) により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径=100  $\mu\text{m}$ 、媒体=イソトン、濃度=10%、測定粒子  
20 個数=50000個の条件で行った。

#### (6) シェル厚み

シェルの厚みが薄いので、以下の式を用いて算定した。

$$x = r (1 + s / 100 \rho)^{1/3} - r$$

ただし、 $r$ =シェル用単量体添加前のコア粒径 (マルチサイザーの体  
25 積粒径:  $\mu\text{m}$ ) の半径、 $x$ =シェル厚み ( $\mu\text{m}$ )、 $s$ =コア用単量体100重量部に対するシェル用単量体の添加部数、 $\rho$ =シェル重合体の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) である。 $\rho$ は、1.0  $\text{g}/\text{cm}^3$  として、 $x$ の値を算

出した。

#### (7) トナーの体積固有抵抗

トナーの体積固有抵抗は、誘電体損測定器（安藤電気社製、商品名：TRS-10型）を用い、温度30℃、周波数1kHzの条件下で測定  
5 した。

#### (8) トナーの定着温度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（20枚／1分の印刷スピード）の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロール  
10 の温度を変化させて、それぞれの温度での現像剤の定着率を測定し、温度－定着率の関係を求めることにより行った。

定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域のテープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度を「ID前」、テープ剥離後の画像濃度を「ID後」  
15 とすると、定着率は、次式から算出することができる。

$$\text{定着率}(\%) = (\text{ID後} / \text{ID前}) \times 100$$

ここで、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向  
20 に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、マクベス社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。

この定着試験において、定着率80%の定着ロール温度を現像剤の定着温度と評価した。

#### (9) 流動性

25 目開きが各々150μm、75μm及び45μmの3種の篩をこの順に上から重ね、一番上の篩上に測定する現像剤を4g精秤して乗せる。次いで、この重ねた3種の篩を、粉体測定機（細川ミクロン社製；商品

名「REOSTAT」)を用いて、振動強度4の条件で、15秒間振動した後、各篩上に残った現像剤の重量を測定する。各測定値を以下の式①、②及び③に入れて、a、b及びcの値を求め、次に、これらの値を式④に入れて流動性の値を算出する。1サンプルにつき3回測定し、その  
5  の平均値を求めた。

$$\textcircled{1} a = \{ (150 \mu\text{m篩に残った現像剤重量(g)}) / 4g \} \times 100$$

$$\textcircled{2} b = \{ (75 \mu\text{m篩に残った現像剤重量(g)}) / 4g \} \times 100 \times 0.6$$

$$\textcircled{3} c = \{ (45 \mu\text{m篩に残った現像剤重量(g)}) / 4g \} \times 100 \times 0.2$$

$$\textcircled{4} \text{流動性}(\%) = 100 - (a + b + c)$$

#### 10  (10) 保存性

現像剤を密閉可能な容器に入れて、密閉した後、該容器を50℃の温度に保持した恒温水槽の中に沈める。24時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内の現像剤を42メッシュの篩上に移す。この際、容器内での現像剤の凝集構造を破壊しないように、容器内から現像  
15  剤を静かに取り出し、かつ、注意深く篩上に移す。この篩を、前記の粉体測定機を用いて、振動強度4、5目盛りの条件で、30秒間振動した後、篩上に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。最初に容器に入れた現像剤の重量に対する凝集現像剤の重量の割合(重量%)を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性  
20  の指標とした。

#### (11) 画質評価

前述の改造プリンターを用いて、温度35℃、相対湿度80%の環境(35℃×80RH%; H/H環境)、及び温度10℃、相対湿度20%の環境(10℃×20RH%; L/L環境)の各条件下で初期から  
25  連続印字を行い、反射濃度計(マクベス製)で印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計(日本電色製)で測定した非画像部のカブリが15%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、現像剤による画質の環境依

存性を評価した。

## (12) 耐久性

前述の改造プリンターで、 $23^{\circ}\text{C} \times 50\text{RH}\%$ の室温環境下で、初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で測定した印字濃度が  
5 1.3以上で、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した非画像部のカブリが15%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ現像剤による画質の耐久性を評価した。

### [実施例1]

#### (1) 単量体組成物の調製

- 10 スチレン80、5部とn-ブチルアクリレート19、5部からなる単量体（得られる共重合体の計算 $T_g = 55^{\circ}\text{C}$ ）100部、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）6部、帯電制御剤（保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」）1部、ジビニルベンゼン0、4部、及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成  
15 化学工業社製、商品名「AA6」、 $T_g = 94^{\circ}\text{C}$ ）0、5部を通常の攪拌装置で攪拌、混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。ここに、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート（溶解量 $= 10\text{g}$ 以上、最大吸熱ピーク温度 $= 63^{\circ}\text{C}$ 、分子量 $= 1514$ 、酸価 $= 0、5\text{mg KOH/g}$ ）10部を添加し、混合し、溶解して、重合性単量体組  
20 成物（混合液）を得た。重合性単量体組成物の調製は、すべて室温（約 $23^{\circ}\text{C}$ ）で行った。

#### (2) 水系分散媒体の調製

- 室温で、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9、5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）5、8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々  
25 に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。この分散液の調製は、すべて室温で行った。



上記コロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定器（島津製作所）で測定したところ、粒径は、 $D_{50}$ （個数粒径分布の50%累積値）が0.36  $\mu\text{m}$ で、 $D_{90}$ （個数粒径分布の90%累積値）が0.80  $\mu\text{m}$ であった。

### 5 (3) 造粒工程

上記(2)により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、室温で、上記(1)1で調製した重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、商品名「パーブチルO」）5部  
10 を添加した後、エバラムイルダー（住原製作所社製、型番「MDN303V型」）を用いて、15,000rpmの回転数で10分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。

### (4) 懸濁重合

上記(3)で造粒した重合性単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着  
15 した反応器に入れ、90℃で重合反応を開始し、10時間継続させた。重合終了後、水冷した。重合反応により得られた重合体粒子の水分散液を、室温で、攪拌しながら、硫酸により系のpHを4以下にして酸洗浄（25℃、10分間）を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再  
20 度、脱水と水洗浄を、室温で、数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて40℃で一昼夜乾燥を行い、重合体粒子を得た。

得られた重合体粒子の体積平均粒径（ $d_v$ ）は6.1  $\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径（ $d_v$ ）／個数平均粒径（ $d_p$ ）は1.30であった。DSC測定では63℃にジベンタエリスリトールヘキサミリステートの吸熱  
25 ピークが現れた。

### (5) 現像剤の調製

上記(4)で得られた重合体粒子100部に、室温で、疎水化処理した

コロイダルシリカ（日本アエロジル社製、商品名「RX-200」）0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性一成分現像剤（以下、単に「トナー」と呼ぶことがある）を調製した。このようにして得られたトナーの体積固有抵抗を測定したところ、 $11.3 (10 \text{ g } \Omega \cdot \text{cm})$ であった。

#### (6) 現像剤特性

上記(5)で得られたトナーを用いて定着温度を測定したところ $140^{\circ}\text{C}$ であった。また、このトナーの保存性、流動性は、非常に良好であった。結果を表1に示した。その他の画像評価は、いずれも画像濃度が高く、カブリ、ムラの無い、解像度の極めて良好な画像が得られた。

#### [実施例2]

実施例1において、軟化剤をジペンタエリスリトールヘキサミリステートからジペンタエリスリトールヘキサパルミテート（溶解量 $=5 \text{ g}$ 以上、最大吸熱ピーク温度 $=67^{\circ}\text{C}$ 、分子量 $=1682$ 、酸価 $=1.0 \text{ mg KOH/g}$ ）に代えた他は、実施例1と同様にして重合体粒子及びトナーを得た。その結果を表1に示した。得られたトナーを用いた画像評価では、いずれも画像濃度が高く、カブリ、ムラの無い、解像度の極めて良好な画像が得られた。

#### [実施例3]

##### (1) コア粒子の調製

着色剤としてカーボンブラックの代わりにイエロー顔料（クラリアント社製、商品名「toner yellow HG VP2155」：C. I. ピグメントイエロ）5部を用い、軟化剤としてジペンタエリスリトールヘキサミリステートの代わりにジペンタエリスリトールヘキサラウレート（溶解量 $=10 \text{ g}$ 以上、最大吸熱ピーク温度 $=56^{\circ}\text{C}$ 、分子量 $=1346$ 、酸価 $=0.5 \text{ mg KOH/g}$ ）を用いたこと以外は、実施例1の(1)及び(2)の工程を行なった。

その後、エバラムイルダー（荏原製作所社製、商品名「MDN303 V型」）を用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、重合性単量体組成物の液滴を造粒した。

この造粒した重合性単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、60℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、コアの粒径を測定した。この結果、体積平均粒径（ $d_v$ ）は6.2  $\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径（ $d_v$ ）／個数平均粒径（ $d_p$ ）は1.23であった。

### (2) シェルの形成

10 室温で、メチルメタクリレート（計算 $T_g = 105^\circ\text{C}$ ）2部と水30部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、SALD粒径分布測定器で測定したところ、 $D_{90}$ が1.6  $\mu\text{m}$ であった。

前記シェル用重合性単量体及び水溶性開始剤（三菱ガス化学社製、過硫酸アンモニウム）0.2部を蒸留水65部に溶解し、これを反応器に入れ、4時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5の重合体粒子の水分散液を得た。

上記により得たコア・シェル型重合体粒子の水分散液を、室温で、攪拌しながら、硫酸により系のpHを4以下にして酸洗浄（25℃、10分間）を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で、数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で一昼夜乾燥を行い、重合体粒子を回収した。

### (3) コア・シェル型重合体粒子の特性

25 得られた重合体粒子は、体積平均粒径（ $d_v$ ）が6.2  $\mu\text{m}$ で、体積平均粒径（ $d_v$ ）／個数平均粒径（ $d_p$ ）が1.24であった。シェル用重合性単量体の使用量とコア粒径から算定したシェル厚は、0.02

$\mu\text{m}$ であった。DSC測定では、 $59^{\circ}\text{C}$ に吸熱ピークが現れた。

#### (4) 現像剤の調製

上記(3)で得られたコア・シェル型重合体粒子100部に、室温で、疎水化処理したコロイダルシリカ（日本アエロジル社製、商品名「RX-200」）0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性一成分現像剤（トナー）を調製した。このようにして得られたトナーの体積固有抵抗を測定したところ、 $11.5 (\log \Omega \cdot \text{cm})$ であった。

上記により得られたトナーを用いて定着温度を測定したところ $135^{\circ}\text{C}$ であった。また、このトナーの保存性、流動性は、非常に良好であった。結果を表1に示した。その他の画像評価は、いずれも画像濃度が高く、カブリ、ムラの無い、解像度の極めて良好なイエロー画像が得られた。

#### 〔比較例1〕

実施例1において、軟化剤としてジペンタエリスリトールヘキサミリステートに代えてステアリルステアレート（溶解量 $=5\text{g}$ 以上 $10\text{g}$ 以下、最大吸熱ピーク温度 $=63^{\circ}\text{C}$ 、分子量 $=536$ 、酸価 $4.0\text{mg KOH/g}$ ）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施した。保存性が $65\%$ と高く、実用的でなかったが、耐久性試験も実施した。その結果、耐久性試験ではフィルミングが発生し、カブリが $12000$ 枚で $15$ 以上になった。結果は表1に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
軟化剤 種 類	ジベンタエリスリ ト-ルヘキサ リステート	ジベンタエリスリ ト-ルヘキサ リステート	ジベンタエリスリ ト-ルヘキサ ラレート	ステアリル ステアラート
分子量	1514	1682	1346	536
溶解量 (g/100gST; 25℃)	≥10	≥5	≥10	5~10
酸 価 (mgKOH/g)	0.5	1.0	0.5	4.0
吸熱ピーク温度 (℃)	63	67	56	63
添加量 (部)	10	10	10	10
トナー特性				
d v (μm)	6.1	6.2	6.2	6.8
d v / d p	1.30	1.28	1.24	1.39
シエル厚み (μm)	-	-	0.02	-
体積抵抗 (logΩ・cm)	11.3	11.2	11.5	11.2
現像剤特性				
定着温度 (℃)	140	140	140	145
保存性 (%)	8	5 以下	4	65
流動性	65	62	76	38
画質評価				
H / H (枚)	≥10000	≥10000	≥10000	≥10000
L / L (枚)	≥10000	≥10000	≥10000	≥10000
耐久性 (枚)	≥20000	≥20000	≥20000	12000*

\*1000 枚未満は切り捨て。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、定着温度が低く、省エネルギー化、印字及び複写の高速化やカラー化などに対応することができ、しかも、保存性と流動性に優れ、高解像度で良好な画質を形成することが可能な静電荷像現像用トナーが提供される。

本発明のトナーは、低い定着温度と良好な耐オフセット性を有し、しかも保存性に優れており、高速印刷用画像形成装置などに好適に適用することができる。

## 請求の範囲

1. 少なくとも結着樹脂、着色剤、及び軟化剤を含有する着色粒子を含む静電荷像現像用トナーにおいて、該軟化剤が、

5 (A) 分子量が1000以上、

(B) 25℃で測定したスチレン100gに対する溶解量が5g以上、かつ、

(C) 酸価が10mg KOH/g以下

の有機化合物であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

10

2. 該軟化剤が、

(A) 分子量が1000～1800、

(B) 25℃で測定したスチレン100gに対する溶解量が5～25g、かつ、

15 (C) 酸価が0.01～10mg KOH/g

の有機化合物である請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

3. 該有機化合物が、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～80℃の領域に最大吸熱ピーク温度を示す低

20 軟化点物質である請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

4. 該有機化合物が、5官能以上の多官能エステル化合物である請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

25 5. 多官能エステル化合物が、5官能以上の多価アルコールとカルボン酸との縮合物である請求項4記載の静電荷像現像用トナー。

6. 多価アルコールが、ジペンタエリスリトールである請求項5記載の静電荷像現像用トナー。

7. カルボン酸が、炭素数10～30個の長鎖カルボン酸である請求項5記載の静電荷像現像用トナー。

8. 長鎖カルボン酸が、ミリスチン酸、パルミチン酸、及びラウリン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種のカルボン酸である請求項7記載の静電荷像現像用トナー。

10

9. 多官能エステル化合物が、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテート、及びジペンタエリスリトールヘキサラウレートからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項5記載の静電荷像現像用トナー。

15

10. 少なくとも結着樹脂、着色剤、及び軟化剤を含有する着色粒子をコアとし、該コアを被覆する樹脂層が形成されたコア・シェル型構造を有する請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

11. 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び軟化剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合する工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法において、該軟化剤として、

(A) 分子量が1000以上、

(B) 25℃で測定したスチレン100gに対する溶解量が5g以上、かつ、

(C) 酸価が10mg KOH/g以下



の有機化合物を使用することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

12. 該軟化剤として、

5 (A1) 分子量が1000～1800、

(B1) 25℃で測定したスチレン100gに対する溶解量が5～25g、  
かつ、

(C1) 酸価が0.01～10mg KOH/g

の有機化合物を使用する請求項11記載の製造方法。

10

13. 該有機化合物が、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～80℃の領域に最大吸熱ピーク温度を示す低軟化点物質である請求項11記載の製造方法。

15 14. 該有機化合物が、5官能以上の多官能エステル化合物である請求項11記載の製造方法。

15. 多官能エステル化合物が、5官能以上の多価アルコールとカルボン酸との縮合物である請求項14記載の製造方法。

20

16. 多価アルコールが、ジペンタエリスリトールである請求項15記載の製造方法。

25 17. カルボン酸が、炭素数10～30個の長鎖カルボン酸である請求項15記載の製造方法。

18. 長鎖カルボン酸が、ミリスチン酸、パルミチン酸、及びラウ

リン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種のカルボン酸である請求項 17 記載の製造方法。

19. 多官能エステル化合物が、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテート、及びジペンタエリスリトールヘキサラウレートからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項 15 記載の製造方法。

20. 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び軟化剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合して、着色剤を含有する重合体粒子からなる着色粒子を生成させる工程 (1)、並びに、該着色粒子の存在下に、該着色粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度より高いガラス転移温度の重合体を形成することができる重合性単量体を重合させて、該着色粒子を被覆する重合体層が形成されたコア・シェル型重合体粒子を生成させる工程 (2) を含む請求項 11 記載の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04247

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5510222, A1 (Canon Kabushiki Kaisha), 23 April, 1996 (23.04.96), Full text; all drawings & JP, 6-337540, A Claims & EP, 627669, A1 & CN, 1098204, A & SG, 52799, A1 & DE, 69417952, E	1-20
A	JP, 4-184348, A (Konica Corporation), 01 July, 1992 (01.07.92), Claims (Family: none)	1-20
A	JP, 8-314186, A (TOMOEGAWA PAPER CO., LTD.), 29 November, 1996 (29.11.96), Claims (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
  - "E" earlier document but published on or after the international filing date
  - "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
  - "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
  - "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 August, 2000 (07.08.00)

Date of mailing of the international search report  
15 August, 2000 (15.08.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/04247

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03G9/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03G9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5510222, A1 (Canon Kabushiki Kaisha) 23. 4月. 1996 (23. 04. 96) 全文、全図 & JP, 6-337540, A 特許請求の範囲 & EP, 627669, A1 & CN, 1098204, A & SG, 52799, A1 & DE, 69417952, E	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 08. 00

国際調査報告の発送日

15.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菅野 芳男

印:

2H 8305

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-184348, A (コニカ株式会社) 1. 7月. 1992 (01. 07. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP, 8-314186, A (株式会社巴川製紙所) 29. 11月. 1996 (29. 11. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20